This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

57-131250

(43)Date of publication of application: 14.08.1982

(51)Int.CI.

CO8L 83/04 H01B 3/46 H01C 17/02 H01L 21/312 H01L 21/88 H01L 23/30

(21)Application number: 56-017715

(22)Date of filing:

09.02.1981

(71)Applicant:

FUJITSU LTD

(72)Inventor:

TAKEDA SHIRO **NAKAJIMA MINORU** KITAKOJI TOSHISUKE

(54) SILICONE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a silicone resin compsn. which has excellent heat resistance, adhesion, etc., is capable of thick-wall coating, and suitable for use in the coating of electronic parts, by linking polysilsesquioxane with a single chain polysiloxane to an appropriate crosslinkage density.

CONSTITUTION: 50W97pts.wt. polysilsesquioxane (A) of formulaI(wherein R is a monovalent hydrocarbon group) is mixed with 50W3pts.wt. single-chain polysiloxane (B) of formula II wherein R2 is a hydrocarbon group. The mixture is reacted at 350° C or lower to bond polysilsesquioxane component to each other through the single chain polysiloxane, whereby softness is given to the entire product, thermal decomposition of said single-chain polysiloxane is inhibited and the desired silicone resin compsn. can be obtd. In this way, unfavorable rigidity of component A and poor heat resistance of component B are compensated. There can be obtd. a silicone resin compsn. having excellent heat resistance which component A possesses and softness which component B possesses.

CRSIONAL)

(R2810):

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

10 特許出願公開

[®]公開特許公報(A)

昭57—131250

⑤Int. Cl.³ C 08 L 83/04	識別記号	庁内整理番号 7019—4 J	❸公開 昭和57年(1982)8月14日
H 01 B 3/46 H 01 C 17/02 H 01 L 21/312 21/88		7435—5E 6730—5E 7739—5F	発明の数 1 審査請求 未請求
23/30		6810—5 F 7738—5 F	(全 5 頁)

❸シリコン樹脂組成物

②特

顧 昭56-17715

②出 願 昭56(1981)2月9日

⑩発 明 者 武山志郎

川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

⑫発 明 者 中島実

川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑫発 明 者 北小路俊右

川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

⑪出 願 人 富士通株式会社

川崎市中原区上小田中1015番地

個代 理 人 弁理士 松岡宏四郎

剪 網 #

1 発明の名称

シリコン関脳組成物

2. 特許商泉の範囲

ポリンルセスキオキサン 50 ないし 97 重量 配。および早頭型ポリショキサン 3 ないし 50 重量がよりなるシリコン樹脂組成物。

3. 発明の辞細な説明

本発明は、スピンコートが可能な半導体,パ ブルメモリなどの保護側脳 および 機関絶縁材料 として使用可能な耐熱性シリコン関脳組成物に ほる-

従来のシリコン歯値組成物としては単纖酸シリコン歯髄及びポリンルセスキオキサンが用い られている。そして各々下配の如き間離点を有 していた。

4. 単級級シリコン関値に収らかく、準級盛布は可能であるが、熱分解組度が350℃ 程度と低く、また密層性が無い。

(Rz810) a の一般式で扱わされるものが

主成分。

b. ボリンルセスキオキサン: 熱分所温度が 350~740C (値類によって異なる)と減 く、低層性も良いが、使く、厚膜血帯は固値 であった。

 $(RS10_{1/2})$ 。 の一般式で扱わるれるものが主成分。

ことで従来用いられている単類型シリコン樹脂 及びポリシルセスキオキサンについてその特度 を概認すると、ポリシルセスキオキサンは、 B'S!(OR*) もしくは R'S!C! を 優科モノ マーとし、総合集合反応によって作られ、一数 式(R'S!O ***) a で 扱わされる。 R' は一 値 の 戻果化合物である。 ポリシルセスキオキサン の 一種に梯子型のものがあり、これのブレボリ マーの分子構造は(1)式で 扱わされる。

母子選以外のポリシルセスキオキサンは(2)式 で扱わされる。

(以式のポリンルセスキオキサンを硬化させると、(1)式のような様子型の構造と、三次元栄備する構造との盛じったものとなると推定される。一方(1)式の様子型ポリンルセスキオキサンは来増の 4 つの UB* が反応し様子型構造が延長していくか、 3 次元架積をする。また、(1)式と(2)式が同一分子中に進在していることもある。

一方属温(300℃以上)で硬化をさせると上述の硬化反応の他に SI-O-S (結合の切断が超 き始め、弾子構造がこわれていく。しかしシリ コンは必ず3 つの曖累と結合しているため、分 子量は下は超をない。逆ってガス化することも なく熱重量変化はない。以上がポリシルセスキ オキサンの無分解風度が高い雄由であり、植類

つの展果としか結合していないため、1ヶ所が 切断すれば分子量低下が起こり、ガス化する。 そのため熱分解温度が低いと解される。その代 り、分子は取らかく、厚膜が可能となるものと 思われる。

本発列は自述の問題点に無みてなるれたもので、射無性が高く、質力性が良く、かつ厚異な 布が可能な、従って電子即品における資度機用 に好通なシリコン歯脂組成物を提供することに ある。

本場別の目的は上配ポリンルセスキオキサンと単減超ポリンロキサンを通当な環構密度で結合させることによって達成され、両者の長所を持つシリコン関助を修ることができる。

以下本発明を詳細に説明する。

ポリンルセスキオキサンの B! あるいは OB! と単級型ポリシュキサン(Big 8 iO)。 の B! を 選切な比率で反応させることによって単級型ポ リシュキサンの熱分解を妨ぎ、かつポリシルセ スキオキサンに収らかさを与えることができる。 特開昭57-131250(2)

によって無分解風度が異なるのは R ¹ の有機基 の部分の職分解温度が異なるためであって資格 の 8 i -0 -6 i 結合の切断によるものではない。 ポリシムセスキオキサンが基板と低値が良いの は(1)式,(2)式に示した OR の反応((3)式) 或い は 8 i -0 -8 i 結合の切断によって生じる三81・。 ・08 i (4)式が基板と反応するためと思われる。 = 8 I -0 R * +R * 0 -5 i 三 + = 8 i · + · 0 - 5 i 三 + R * OR * → = 8 i -0 -5 i 三 + B * OR * · · · · · (3)

→ = S1-0-81= ···· (4)

(3)式,(4)式で生じる=81・・・081=はそれら同志が反応する確率が高いが、基板と反応する確率が高いが、基板と反応する確率もあると思われる。

= S1-0-81 = → = S1 · + · O-81 =

しかし、ポリンルセスキオやサンは箱構造又は様子構造であるため、分子そのものが過く、 曲り繋い。しかも無影張係数が比較的大きいた め厚縄を無惧益板上に形成し、高温で硬化させ るとクラックが入り最いと思われる。

一方、単級型シリコン樹脂は、シリコンは2

その反応は350℃ 以下で行なわせる必要がある。さもなければ単額選ポリンロキサンの魅力 解も並行反応として起きるからである。

B!, B! としては、メテル描もしくはフェニル基と水泉原子もしくはビニル基の組み合わせで構成されていることが良い。例えば、川大で示されるボリンルセスキオキサンの場合、B!はメナル面とビニル基がモル比 97/3 で例成されたボリンルセスキオキサンとそれだ X! がメテル基と水本原子がモル比 68/12 で傾成された単環盤ボリシュキサンを単盤比で 80/20 の割合で混合する。

とのようにして得られるシリコン樹脂の硬化 反応は1つは R' 中のビニル塩と R' 中の水溝 原子の付加反応であり、もり1つはOR' 同志の 離合反応であり、さらに、その超合反応によっ て生ずる R'OR' と R' 中の水溝原子すなわら =SIH との反応によって生ずるSIOR' 〈 B'OR' + SIH → SIOR' + B'H)とボリシル セスキャギャンのSIOR' との組合反応が超き

特隔昭57-131250(3)

ると植定される。

(2)式で示されるボリンルセスキオキサンの当 台には数多くのOBが存在するため、そのまゝ B. に水業填子を含む単鎖型ボリンロキサンと 反応させることができる。

以上の反応の結果、ポリンルセスキオキサン 関が取らかな単顕型ポリンロキサンで結合され ることになり、単顕型ポリンにキサンの熱分解 を防ぐと共に、全体に軟らかさを与えることが できる。

上配皮的の促進触球として1~30ppのの塩化 日金酸あるいはオレフィン白金酸体、ケトン白 金酸体あるいはロジウム、コパルト系などを加 えることができる。またそのとき、ペンゾトリ アゾール、ジアルキルフォルムアミドあるいは アルキルチオリアスなどの反応遅延剤を加える ことができる。

これらの反応促進剤をよび反応連延剤をシリ コン内脳のビニル基と水果の付加反応に用いる ことは単細線シュキサンの場合には公司であり。

机工业 取旧相识器

W #	日 の存象			8 : 必养蚕			81/81
	□3:-□1/2' (モル歳度)	MA	M.	ヨ/旦! (モル装度)	¥.	¥.	(主量此)
1	609	8×1U+	2×104	0.10	6×10 ⁶	€\$×10*	3/97
2 .	•	,	•	•	•		10/90
3	,		,	,	•	. •	20/80
4	,	,		,	,	•	40/60
	. •	,		•	•	•	50/50
此数			•				
1	•	•	•	•	•	•	0/100
2	٠ ٠	•	•	. •		•	3/97
2	•	,	•	•	•	•	50/40
4.	•	•	•	. •	•		100/0

解1級に示した側盤組成を、それぞれインホロンとメルエンの混合格別に信仰し、20~50度 並ベーセントの機関密液を得た。S10x 離を 5000点 形成した2インテのシリコンウエハ上 に、スピンコートによって厚さ1~204m の各個線組成線を形成し、120℃30分のブレヤップのあと経常中で850℃ 1時間の中ェブを行った。冷却後1日塩盛に放出し、繰固に過常の ないものはさらに鑑集中で450℃5時間のエイ

反応値度を低くし、かつ関脳の保存安定性を保 つため広く用いられている。

ポリンルセスキオキサンと単級超ポリシロキサンの協合比は昼重比で 87/8 ないし 50/50の範囲が良く、異ましくは 96/5 ないし 60/40 の範囲が良い。単類超ポリシロキサンが 3 多以下では準臓化の効果が少なく、 50 多 以上では密着性が低下する。

以下本発明の実施例について述べる。

なお、以下の実施例では、(1)式タイプの梯子 型ポリシルセスキオキャンを Si で扱わし、(2) 式タイプのポリシルセスキオキサンを Si で扱 わし、ポリジメナルシロキサンタイプのポリン ルセスキオキサンを Si で扱わす。

要难例 1.

(1)式タイプの部子型ポリシルセスやオキサン B」(なお、R! はメナル逝を主成分とする) を使用した例を比較例とともには1級に示す。

ジングを行った。冷却後1日宣磁化放成し、映 頭を観察した。なお、比較例4のスピンコート は80~100 重量パーセントの機反で行った。

名供脂組成と、膜面にクラックの入らない域 大規厚との関係を解1回に示す。第1回は減額 にクラックの入らない最大膜厚を,破組に関盟 組成 $\frac{1008:}{8:+8:}$ (バーセント)でブロットした ものである。

すられ、シリコンウェハ上の難線に100目のマス目を100個切り込み、水中派が2時間行ったもとセロテーブで剝離する新難目派別セーテーブ試験を、厚す1月四の頃に対して行った。セロテーブ剝離後の残存マス目数で優層性で

第2凶に基盤目兼得セロテーブ試験の結果を 示す。第2凶は緩軸に残存マス目故、機軸に依 版組成でブロットしたものである。

第1凶、第2凶から、高値エイジング後代射 クラック性の効果を示し、かつ皆増性が良好な 8。 の森加量範囲は 8~50 重量パーセントであ るくとが分る。

吳庭街 2.

S 2 の重加量を 4 0 重量パーセントとし、S 1 は実施例1 と同じものを用い、S 3 中の日/8* を変化させた。

第2凶に耐クラック性の結果を示す。

郷 8 凶から、 H/R* が 0.03~ 0.80 の間で効・ 栄があることが分る。

突迫例 3.

8 * (B' はメナル猫とフェニル菌がモル比 で 2対1 のもの)を使用した例。

移剤はプテルセロソルプアセテートとトルエンの進合辞別を用いた。樹脂組成は第2数に示す。

の設度絶縁線材料として極めて有用なもので**る**。

4 図面の簡単な説明

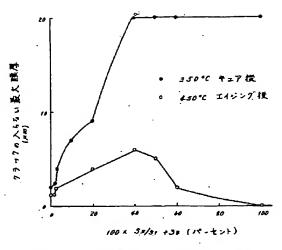
第1図は樹脂組成と映画にクラックの入らない最大場似との関係を示す図、第2図は樹脂組成と簡単性の関係を示す図、第3図はポリジメナルショ中サンタイプのポリシルセスキャヤサン 8 a 中の日/8*を変化させた時の耐クラック性を示す図である。

化短人 弁理士 松 辉 宏 凶 郎

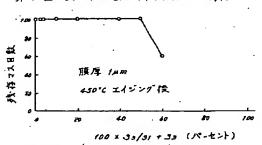
推 坚	8. 心体微			クラックの発生しない概念 (Ma)			
	日/日* (モル北)	H.	Ma	(重象比)	200℃独	350°C 0±	450°C被
- 6	QUE	£6×10	4.5×20	20/80	20 <	20 <	6.5
7	405	•	,	40/60	20 <	20<	7. 1
	010	6×10 ⁸	4.5XIIF	20/80	20 <	20 <	6. 2
9	0.10	•	,	40/60	20 <	20<	6.0
10	018	1×104	6×10°	20/80	20 <	20 <	5.5
11	0.1.5	•	,	40/40	20 <	20<	5. 8
JE BOSON		1					
5	. –	-	- '	0/100	5.2	21	0.7
6	דסיס	13CID ⁴	PK101	40/60	20 <	20 <	1.4
7	Ø10	6×104	4.5 ×30°	80/40	20 <	20 <	1.9

関脳機関は \$ 0 ~ 6 0 直量パーセントである。キュアは 12 0 ℃ 3 0 分のブレギュアのあと選案中で 2 0 0 ℃ , 3 5 0 ℃ , 4 5 0 ℃ 各 1 時間の重次硬化を行った。実施例 6 ~ 1 1 の全では 4 5 0 ℃ エイジング後の密着性は良好であったが、比較例 7 の密着性は懸く、後襲数は 5 8 であった。

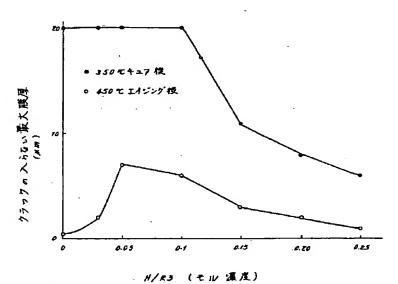
以上の説明のように、本発明によれば、庫銭 形成可能で、密着性が良く。しかも耐感性の高 いシリコン街頭が得られるので、電子部曲拳子



第二 团 Ss 添加量之 7977 発生 n 関係



第2因 3s 添加量 L 底着性の関係



第3回 Sョ中 H/Roと耐クラック性の関係